ÜBER DAS ANODEN- UND KATHODEN-GEFÄLLE UND DAS MINIMUMPOTENTIAL IN CHLOR.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG i. BR.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

VON

RUDOLF RAISCH

AUS

PFORZHEIM.

Druck- und Verlags-Gesellschaft vorm. Dölter, Emmendingen
1911.

Dekan:
Geh. Hofrat
Prof. Dr. Himstedt.

Referent:
Geh. Hofrat
Prof. Dr. Himstedt.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543126_0137

Untersuchungen über die Glimmentladung in Chlor sind nahezu gleichzeitig angestellt von Bode[1]) und Matthies[2]). Beide finden, dass der Potentialgradient in diesem Gase verhältnismässig gross ist gegen den der anderen Gase; er beträgt etwa das dreifache. Für das Kathodengefälle an Platin findet Bode 327, Matthies 295 Volt. Für das Anodengefälle, das in anderen Gasen, wie Skinner untersucht hat und wie meine Versuche darüber es bestätigten, unabhängig von der Stromstärke ist und mit steigendem Druck langsam wächst, haben sich nach Matthies in Chlor anormal hohe Werte ergeben; sie schwanken zwischen 132 und 351 Volt und zeigen eine grosse Abhängigkeit von Druck- und Stromstärke, doch konnte eine gesetzmässige Beziehung zwischen diesen Grössen nicht gefunden werden. Matthies lässt es dahingestellt, ob die von ihm beobachteten hohen Anodenfälle tatsächlich vorhanden sind, oder ob sie durch Verunreinigung resp. Veränderungen der Elektroden durch das Chlor verursacht sind. Erhöhtes Interesse haben diese Untersuchungen gewonnen durch die Arbeiten von Gehrke und Reichenheim[3]) und von Reichenheim[4]). Gehrke und Reichenheim haben zuerst die Anoden- und A_1-Strahlen beobachtet und aus dem Umstande, dass mit dem Auftreten dieser Strahlen stets ein Gebiet hohen

[1]) G. Bode, Phys. ZS. 6, 618—619. 1905.

[2]) Matthies, Ann. der Phys. (4) 18, 473—494. 1905.

[3]) Gehrke und Reichenheim, Verh. d. Phys. Ges. 21. 595. 1906. 4. 76. 1907 9. 200. 1907. 19. 373. 1907 5. 218. 1908.

[4]) Reichenheim, Verh. der Phys. Ges. 7. 168. 1909.

Potentialgefälles parallel geht, geschlossen, dass, wie die Kanalstrahlen durch einen hohen Kathodenfall ihre Erklärung finden, die Anoden- und A_1-Strahlen durch den hohen Anodenfall hervorgerufen sind. Reichenheim hat an Aluminiumelektroden in Chlor Anodengefälle von 500 Volt und mehr gemessen und erklärt diese ebenso wie die hohen Potentialgradienten damit, „dass die Halogene in höherem Masse als die anderen Gase negative Elektronen absorbieren, d. h. entsprechend ihrem elektronegativen Charakter negative Jonen bilden". Hinsichtlich der Abhängigkeit des Anodenfalles von der Stromstärke fand Reichenheim, dass für Drucke unter 0,1 mm bei Stromstärken zwischen 0,1 und 1 Milliamp. der Fall mit steigender Stromstärke zunimmt.

Da jedoch quantitative Messungen wegen der Schwierigkeit, den Druck des wirksamen Gases konstant zu halten und zu messen, nicht ausgeführt sind, habe ich es unternommen, neue Versuche über den Kathoden- und Anodenfall in Chlor auszuführen. Der Druck wurde bei diesen Versuchen dadurch konstant gehalten, dass die Entladungsröhre stets ein Ansatzrohr mit flüssigem, resp. festem Chlor enthielt, dessen Temperatur durch Kältebäder mit Hilfe von flüssiger Luft konstant gehalten wurde. Der Druck wurde nicht direkt gemessen, sondern aus der Temperatur des Chlors, die an einem Penthanthermometer abgelesen wurde, nach der Kirchhofschen Formel $\log P = A - \frac{B}{T} - C \log T$ berechnet. Die Konstanten haben die Werte $A = 4{,}90847$, $B = 983{,}8$, $C = -0{,}87093$. Die Werte sind der Tabelle aus Winkelmanns Handbuch der Phys. entnommen.

Versuche in Wasserstoff.

Um mich mit den erforderlichen Messungen vertraut zu machen, habe ich zuerst den normalen Kathodenfall in Wasserstoff gemessen. Die Anordnung war folgende:

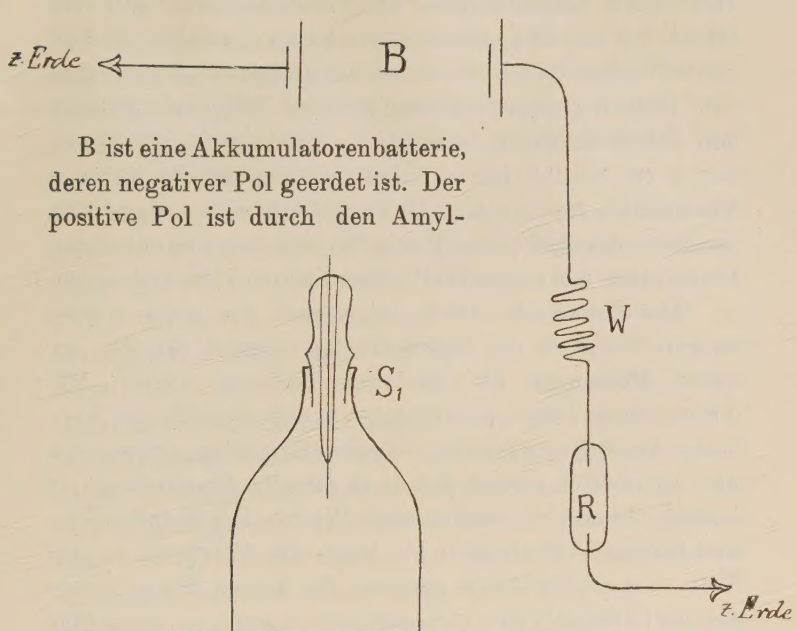

Fig. 1.

B ist eine Akkumulatorenbatterie, deren negativer Pol geerdet ist. Der positive Pol ist durch den Amylalkoholwiderstand W mit der Anode der Entladungsröhre R verbunden. Die Kathode ist geerdet. Die Entladungsröhre R (Fig. 1) ist eine 5 cm weite und 50 cm lange Glasröhre; sie besitzt als Anode, durch den Schliff S_1 aufsetzbar, einen Platindraht von 10 cm Länge und 0,6 cm

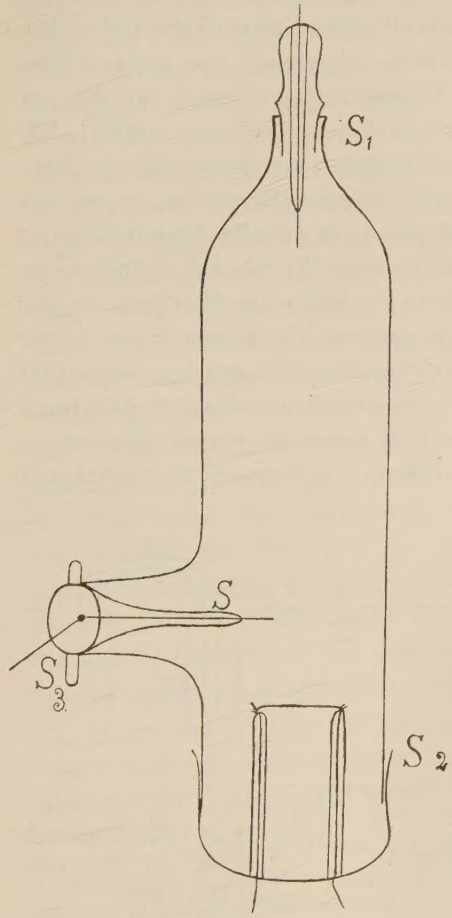

Fig. 2.

Dicke. Als Kathode diente ein Platinblech von 0,01 mm Dicke, 0,5 cm Breite und 2 cm Länge, welches in dem Schliff S_2 sass und durch einen hindurchgeschickten Strom zum Glühen gebracht werden konnte. Die Sonde S durch den Schliff S_3 derart beweglich, dass sie der Elektrode von 2 cm bis 0,5 mm genähert werden konnte, war aus Platindraht von 0,1 mm Dicke und mit einem Glasschutz versehen, der etwa 3 mm Platin frei liess; sie war mit einem Braun'schen und einem Wulf'schen Elektrometer verbunden.

Das Braun'sche diente, abgesehen von einigen Messungen, lediglich zur Orientierung, während für die genauen Messungen das Wulf'sche benutzt wurde. Die Verwendung dieses Instrumentes erwies sich für die Versuche besonders geeignet, da seine Einstellung momentan und aperiodisch erfolgt und da es dieselbe Empfindlichkeit besitzt für niedere wie für hohe Werte. Die Empfindlichkeit betrug 0,6 Skalenteile pro Volt. Für Werte bis zu 200 Volt wurde das Gehäuse geerdet; für höhere Werte wurde an das Gehäuse[1]) eine entsprechende Spannung, meist 200 Volt, mittels einer Wasserbatterie angelegt, so dass dann Potentiale bis zu 400 Volt gemessen werden konnten.

Die Füllung der Röhre mit Wasserstoff geschah auf folgende Weise:

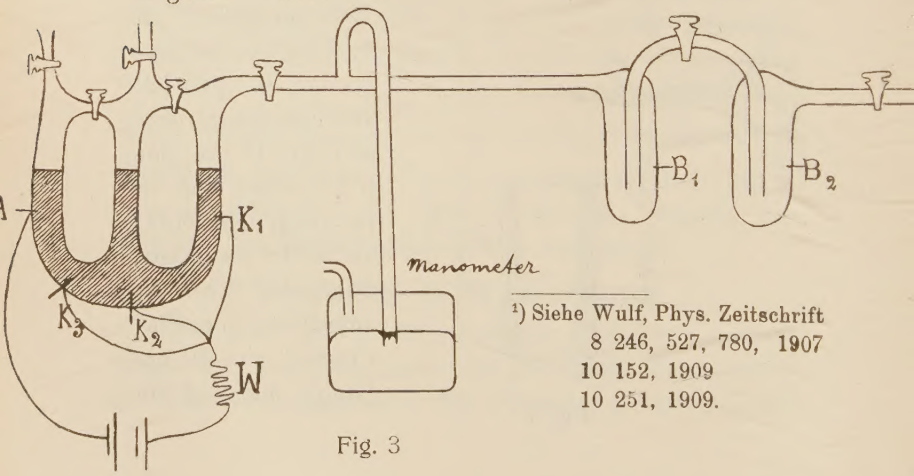

Fig. 3

[1]) Siehe Wulf, Phys. Zeitschrift
8 246, 527, 780, 1907
10 152, 1909
10 251, 1909.

Der Wasserstoff wurde elektrolytisch dargestellt. Die Kathoden K_2 und K_3 sollten die Diffusion von Sauerstoff nach K_1 verhindern. Der bei K_1 entwickelte Wasserstoff wurde bei B_1 und B_2, welche in ein Gemisch von Kohlensäure und Aether tauchten, getrocknet und kam dann in die Entladungsröhre.

Die ganze Apparatur wurde erst einige Male mit dem so hergestellten und getrockneten Wasserstoff durchspült, ehe Messungen gemacht wurden. Bei dem zu den ersten Versuchen entwickelten Wasserstoff betrug die Spannung zwischen den Kathoden K_1 — K_2 4 Volt, zwischen K_2 — K_3 8 Volt. In dem so dargestellten Gase stieg der Kathodenfall langsam von 260 bis 300 Volt. Die Elektrode bedeckte sich während der Entladung mit einem in Regenbogenfarben schillernden Ueberzug, der sich unter der Lupe deutlich als Krystallschicht erkennen liess. Nach kurzem Glühen der Elektrode sank der Kathodenfall auf 280 Volt, stieg dann langsam bis 300 Volt und konnte durch längeres Glühen der Kathode wieder bis auf 260 Volt herabgesetzt werden. Durch das Glühen verschwand der schillernde Ueberzug und die Elektrode nahm eine grauschwarze Farbe an. Ich nahm an, dass unter der Einwirkung des Stromes, trotzdem vor Beginn der Versuche die Elektrode geglüht und starke Entladungen durch die Röhre geschickt wurden, Sauerstoff aus den Elektroden frei wurde und sich eine Schicht Platinoxyd auf der Kathode bildete, welche die Steigerung des Kathodenfalles herbeiführte. [1])

Durch das Glühen der Elektrode wurde die Schicht wieder entfernt, wodurch auch ein Sinken des Kathodenfalles auf 260 Volt erreicht wurde. Möglicherweise könnte

[1]) Die Erscheinung stimmt mit den Angaben von J. Stark „Die Elektrizität in Gasen", pag. 175 überein, während Warburg bei seinen Versuchen das Gegenteil beobachtet hat. Siehe Warburg Wied. Ann. 31. 588, 1887.

sich infolge der zwischen K_1 — K_2 bestehenden Potentialdifferenz der Sauerstoff auch an den Kathoden K_2 und K_3 entwickelt haben. Um dies zu verhindern, wurde noch ein Widerstand W (Fig. 3) in den Stromkreis eingeschlossen und der zu den nächsten Versuchen benötigte Wasserstoff entwickelt bei der Spannung K_1 — K_2 1 Volt, K_2 — K_3 1,2 Volt, sodass also diese Spannungsdifferenzen sich unter der Zersetzungsspannung des Wasserstoffes befanden. Ferner wurde das Gas über Kokosnusskohle, die in flüssiger Luft gekühlt war, geleitet, um die letzten Spuren Sauerstoff zu entfernen. Vor der Entladungsröhre befand sich ein Ansatzrohr, das die Kohle enthielt, ebenso war an der Entladungsröhre selbst ein solches Rohr. Während die ganze Apparatur evakuiert wurde, wurde die Kohle durch Erhitzen auf 400° entgast und dann, während der Wasserstoff langsam darüber geleitet wurde, in flüssiger Luft gekühlt. In dem so dargestellten Gase betrug der Kathodenfall 260 Volt. Die Elektrode blieb blank. Warburg[1]) hatte den Kathodenfall in Wasserstoff an Platinscheiben zu 270 Volt bestimmt und gefunden, dass derselbe mit der Verunreinigung des Gases wächst.

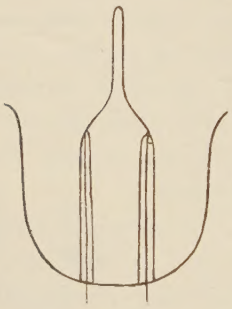

Fig. 4.

Es wurde nun die Scheibe, welche als Kathode gedient hatte, ersetzt durch eine Platinschleife (Fig. 4) und der Kathodenfall an dieser Drahtkathode bestimmt. Dabei zeigte sich unter der Einwirkung des Stromes ein langsames Steigen des Kathodenfalles, das auch Warburg beobachtete und auf eine Verunreinigung des Gases durch Freiwerden okkludierter Gase zurückführte.

[1]) Warburg, Ann. d. Phys. 31, 543, 1887. Ann. d. Phys. 45, 1, 1892.

Der Kathodenfall stieg bei der

1.	Beobachtung	von	270	bis	300	Volt	in	30	Minuten
2.	„	„	298	„	302	„	„	15	„
3.	„	„	294	„	304	„	„	15	„
4.	„	„	296	„	307	„	„	50	„

Der Wert 270 Volt würde dem Kathodenfall in dem noch nicht verunreinigten Gase entsprechen. Warburg hat ihn zu 297 Volt bestimmt und durch Verunreinigung eine Steigerung bis 321 Volt erhalten.

Messungen des Anodenfalles in Chlor an Pt.-Elektroden.

Die Entladungsröhre (Fig. 5) war 5 cm weit und 45 cm lang; sie enthielt als Kathode einen Platindraht von 0,6 mm Dicke und 5 cm Länge. Als Anode diente eine 8 cm lange Schleife aus 0,4 mm dickem Platindraht; ihr gegenüber in einem Abstand von 1,5 und 2 mm befanden sich die Sonden.

Die Anode war geerdet; in die Erdleitung war ein Telefon und ein Galvanometer eingeschaltet. Anstelle der Akkumulatorenbatterie wurden manche Versuche mit einer Hochspannungsmaschine ausgeführt, die bis zu 5000 Volt lieferte.

Es wurde zunächst der Versuch gemacht, das Chlor aus Goldchlorid darzustellen.

Fig. 5.

Die Entladungsröhre R (Fig. 6) hatte ein Ansatzrohr A, welches Goldchlorid enthielt. Nachdem die ganze Röhre vollständig evakuiert und bei a abgeschmolzen war, wurde das Goldchlorid erhitzt, sodass Chlor frei wurde.

Da jedoch beim Abkühlen das Gold sich zum Teil wieder mit dem Chlor verband und es so ausserordentlich

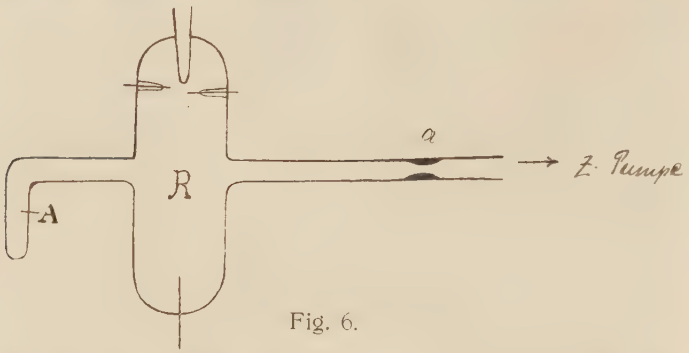

Fig. 6.

schwer war, einen bestimmten Druck einzustellen und konstant zu halten, wurde von dieser Darstellungsmethode abgegangen und die Entladungsröhre auf folgende Weise mit Chlor gefüllt: Das in Kohlensäure und Aether gekühlte Gefäss A (Fig. 7) enthielt etwa 10 ccm flüssiges

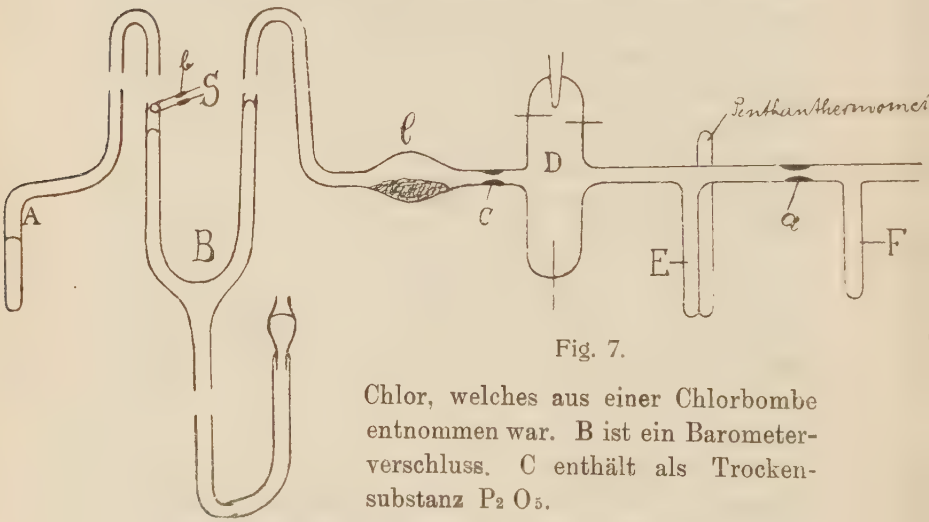

Fig. 7.

Chlor, welches aus einer Chlorbombe entnommen war. B ist ein Barometerverschluss. C enthält als Trockensubstanz P_2O_5.

D ist die Entladungsröhre. Hähne wurden bei der ganzen Apparatur vollständig vermieden, da die Erfahrung

gemacht wurde, dass jedes Hahnfett stark von Chlor angegriffen wird; die Apparatur wird dadurch undicht und das Gas verunreinigt. Hähne ohne Fett mit Hg.-Dichtung liessen sich ebenso wie die bei Kohlrausch empfohlenen nicht verwenden, da es unmöglich war sie zu drehen, sobald in der Apparatur Hochvakuum war.

Es wurde die ganze Apparatur bis zum Barometerverschluss mit einer Gaede-Pumpe evakuiert. Dabei wurden mit einem Induktorium ständig Entladungen durch die Röhre geschickt und die Glaswände stark erhitzt. Das Ansatzrohr F war in flüssiger Luft gekühlt. Nachdem die Elektroden kein Gas mehr abgaben und das höchste Vakuum erreicht war, wurde bei a abgeschmolzen. Es wurde sodann bei G mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, bis noch etwa 3 ccm flüssiges Chlor in dem Gefäss A waren, und dann bei b abgeschmolzen. Man konnte dann annehmen, dass das verdampfte Chlor alle Luft verdrängt hatte; durch Senken des Quecksilbers im Barometerverschluss und Entfernen des Kühlgefässes bei A kam das Chlor in die Entladungsröhre; nachdem es 24 Stunden mit dem $P_2 O_5$ in Berührung war, wurde bei c abgeschmolzen. Das Ansatzrohr E wurde nun in ein Kältebad gebracht und der Druck aus der am Penthanthermometer abgelesenen Temperatur nach der oben angegebenen Kirchhoff'schen Formel berechnet.

Die folgenden Tabellen enthalten die Anodengefälle V_A für verschiedene Stromstärken bei konstanten Drucken. Die Tabellen sind nach Drucken geordnet, die Nummerierung dagegen geschah in der Reihenfolge, in der die Messungen vorgenommen wurden, also Tab. I enthält die zuerst ausgeführten Versuche. Die Entladung hatte folgendes Aussehen: an den beiden Elektroden war deutlich das mit zunehmender Stromstärke sich weiter ausbreitende Glimmlicht zu erkennen, während die ganze Röhre graublau leuchtete. Die Erscheinung zeigte sich bei

Stromstärken bis zu etwa 0,5 Milliampère. Bei höherer Stromstärke zog sich von der Anode bis kurz vor die Kathode ein schmales blaues Band, das sich mit zunehmender Stromstärke verbreiterte, der Faraday'sche dunkle Raum war sehr klein. Geschichtete Entladung wurde nur selten beobachtet.

Ein vollständiges Schweigen des Telefons trat selten ein; war dies zufällig der Fall, so unterschieden sich die beobachteten Werte nicht von denen, die gemessen wurden, als es ansprach.

Bei allen Messungen wurde diejenige Sonde benutzt, welche der Grenze des positiven Glimmlichtes am nächsten stand.

Erste Füllung mit Chlor.

Tab. III. $p = 19{,}87$ mm.

$i \times 10^{-3}$ amp.	V_A
0,003	213
0,006	225
0,009	232
0,012	236
0,130	143
0,577	139
0,880	139
1,850	106

Tab. IV. $p = 4{,}35$ mm.

$i \times 10^{-3}$ amp.	V_A
0,002	207
0,004	217
0,005	217
0,012	220
0,090	172
0,440	100
0,740	60
1,380	50

Tab. I. $p = 1{,}95$ mm.

$i \times 10^{-3}$ amp.	V_A
0,003	215
0,005	223
0,006	227
0,074	211
0,320	137
0,520	123
1,020	62

Tab. II. $p = 0{,}10$ mm.

$i \times 10^{-3}$ amp.	V_A
0,005	121
0,007	104
0,012	91
0,160	86
0,710	52
1,250	45

Nachdem die Röhre und die Elektroden gründlich gereinigt waren, wurde sie nochmals in derselben Weise mit Chlor gefüllt; die gemessenen Anodenfälle sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

Tab. VI. $p = 8{,}23$ mm.

$i \times 10^{-3}$ amp.	V_A
0,007	170
0,015	195
0,168	170
0,298	133
0,435	130
0,792	121
1,102	108

Tab. II. $p = 7{,}54$ mm.

$i \times 10^{-3}$ amp.	V_A
0,004	144
0,040	201

0,059	203
0,210	134
0,370	123
0,821	123
1,270	107
1,680	70

Tab. IV. $p = 3{,}95$ mm.

$i \times 10^{-3}$ amp.	V_A
0,006	133
0,010	137
0,030	177
0,130	105
0,502	101
0,682	90
1,130	60
1,940	56

Tab. VII. $p = 2{,}17$ mm.

$i \times 10^{-3}$ amp.	V_A
0,002	108
0,003	120
0,052	146
0,252	105
0,508	106
0,743	106
0,856	100
0,938	67
1,363	50
2,600	46

Tab. I. $p = 0{,}90$ mm.

$i \times 10^{-3}$ amp.	V_A
0,018	260
0,082	242
0,104	264
0,145	175

0,479	172
0,609	178
1,682	81

Tab. V. $p = 0{,}90$ mm.

$i \times 10^{-3}$ amp.	V_A
0,003	102
0,006	109
0,009	109
0,010	128
0,450	125
0,679	105
1,102	67
1,508	50
2,450	43

Tab. III. $p = 0{,}08$ mm.

$i \times 10^{-3}$ amp.	V_A
0,007	105
0,013	104
0,170	102
0,827	76
1,102	60
1,350	53
1,740	46

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass wenn man bei einem bestimmten Druck mit ganz schwachen Stromstärken, wenige Mikroampère, beginnt und die Stromstärke langsam steigert, sich zuerst im Allgemeinen ein geringes Anwachsen des Anodenfalles zeigt, dass aber, wenn man zu grösseren Stromstärken übergeht, etwa von 100 Mikroampères an bei weiterem Steigen der Stromstärken ein sehr starkes Sinken des Anodenfalles beobachtet wird, derart, dass bei Stromstärken von 1 Milliampère und darüber der Anodenfall in Chlor ungefähr dieselbe Grösse besitzt wie in anderen Gasen. Man könnte

nun versucht sein, diese Erscheinung in der Weise zu erklären, dass man sagte: bei den geringen Stromstärken hat man es mit dem Anodenfall in reinem Chlor zu tun, und dieser nimmt, wie das ja auch Reichenheim bei seinen Versuchen gefunden hat, mit wachsender Stromstärke zu. Erreicht aber die Stromstärke grössere Werte, so wird aus den Elektroden Luft frei und diese übernimmt nun die Elektrizitätsleitung in dem Gemisch. Diese Erklärung erscheint aber unzulässig, wenn man bedenkt, dass Reichenheim bei seinen Versuchen kein reines Chlor, sondern ein Gemisch von Luft und Clor verwendete und trotz des also sicher verhältnismässig hohen Partialdruckes der Luft und geringen Partialdruckes des Chlors die hohen Werte für den Anodenfall erhält. Ich habe ebenfalls einen Versuch mit einem Gemisch von Luft und Chlor gemacht. Ich habe in eine Entladungsröhre, die mit Luft gefüllt war und in welcher bei einem Druck von 0,4 mm der Anodenfall zu 36 Volt gemessen war, durch Oeffnen eines Hahnes Chlor zugelassen. In dem Gasgemisch, das zu 75 % aus Luft und zu 25 % aus Chlor bestand, betrug der Anodenfall 126 Volt. Er sank mit Steigerung der Stromstärke bis auf 73 Volt.

Bei den Versuchen mit Wasserstoff hatte ich, wie oben erwähnt, die Erfahrung gemacht, dass der Kathodenfall höher gefunden wurde, sobald die Platinelektrode eine Anlauffarbe zeigte, und dass durch Ausglühen der Scheibe diese Oberflächenschicht beseitigt werden konnte, dann aber auch stets der niedrige Kathodenfall von 260 Volt gefunden wurde. Da ausserdem Skinner [1]) die Beobachtung gemacht hat, dass der Anodenfall durch Verunreinigung der Elektrode erhöht wird, lag die Frage nahe, ob nicht auch hier die hohen Werte eine Folge der Veränderung der Pt.-Oberfläche durch das Chlor waren, und die niedrigen Werte, die einer reinen Pt.-Ober-

[1]) Skinner, Ann. d. Phys., 68, 752, 1899.

fläche entsprechenden sind. Durch Glühen der Anode änderte sich der Anodenfall nicht. Man muss also annehmen, dass hierdurch der den hohen Anodenfall hervorrufende von dem Chlor stammende Ueberzug der Elektrode nicht beseitigt wird. Es ist jedoch bekannt[1]), dass auch an der Anode, wenn auch in geringerem Masse als an der Kathode eine Zerstäubung stattfindet, wodurch das Elektrodenmaterial gereinigt wird. Man kann nun annehmen, dass die beobachteten anormalen hohen Werte hervorgerufen sind durch Bildung einer Oberflächenschicht. Durch den starken Strom findet dann eine Zerstäubung an der Anode statt, und die niederen Werte entsprächen dann dem Anodengefälle an der durch stetige Zerstäubung gereinigten Elektrode. Aus dieser Annahme würde sich eine andere Beobachtung ohne weiteres erklären, ja sogar voraussagen lassen. Die für die Entladungen benutzte, mit Chlor gefüllte und vollkommen abgeschmolzene Röhre blieb mehrere Wochen unbenutzt. Die letzte mit ihr angestellte Beobachtung hatte für den Druck 2,17 mm und die Stromstärke 0,252 Milliamp. den Anodenfall zu 105 Volt ergeben. Jetzt nach der Ruhepause betrug der Anodenfall bei einem Druck von 1,90 mm und 0,197 Milliampère Stromstärke 250 Volt; wurden nun durch Entladungen mit einem Induktorium die Elektroden stark zerstäubt, und der Anodenfall sofort danach wieder gemessen, so zeigte sich, dass er auf 64 Volt herabgesunken war.

Auch der Unterschied der in Tab. I und Tab. V (Pag. 16 u. 17) für denselben Druck angeführten Werte erklärt sich auf diese Weise; Tabelle I enthält die in der neu gefüllten Röhre zuerst beobachteten Werte, d. h. die Werte an den durch die lange Einwirkung des Chlor angegriffenen Elektroden, während bei den in Tabelle V

[1]) Vergl. Hittorf, Pogg. Ann. 136, 210, 1869. Gehrke und Reichenheim. Verhandl. 5, 225, 1908

angeführten Werten die Elektroden schon durch zahlreiche Entladungen zerstäubt und gereinigt waren.

In etwas anderer Weise versuchte ich den Einfluss einer Oberflächenschicht durch die folgende Versuchsanordnung nachzuweisen.

In der Entladungsröhre (Fig. 8) wurde K stets zur Kathode gemacht, während als Anode abwechselnd A_1 und A_2 diente. Die Röhre war mit Luft gefüllt. Bei konstantem Druck zeigten S_1 und S_2 bei den gleichen Stromstärken den Wert 36 Volt. Es wurde nun der Schliff mit der Elektrode A_2 entfernt, in eine Entladungsröhre mit Chlor gebracht und eine zeitlang in dieser als Anode verwendet. Sodann blieb die Elektrode längere Zeit im Freien und wurde duch Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe möglichst von dem absorbierten Chlor befreit. Wurde nun die Elektrode wieder in die Röhre mit Luft gebracht, und der Anodenfall an den beiden Anoden für denselben Druck und dieselbe Stromstärke wieder gemessen, so ergab sich,

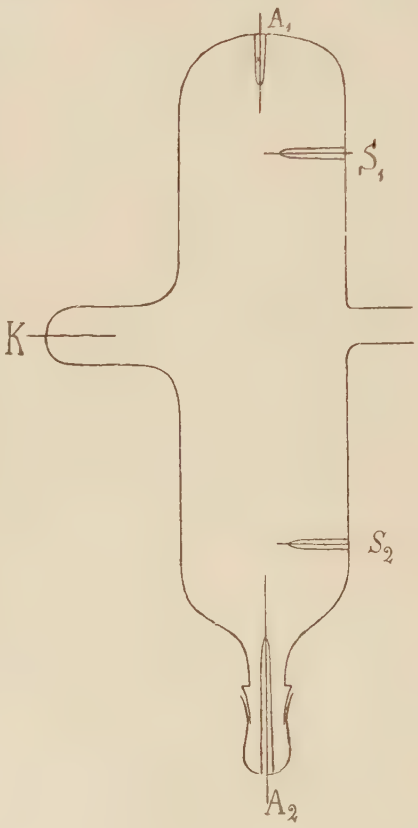

Fig. 8.

dass derselbe an der Anode A_1 um 56 Volt, an der Anode A_2 dagegen um 127 Volt gestiegen war. Dass an beiden Sonden eine Erhöhung des Potentialabfalles beobachtet wurde, scheint darauf hinzuweisen, dass die Elektrode A_2 noch immer Chlor abgegeben hat. Dass aber diese Erhöhung an der Sonde S_2 doppelt so gross ist als an der Sonde S_1, scheint mir dafür zu sprechen, dass die Bildung einer Platinchloridschicht hauptsächlich die Erhöhung des Falles verursacht. Doch soll nicht in Abrede gestellt werden, dass dem Versuch nur geringe Beweiskraft zukommt. Ich hatte gehofft, durch längeres Belassen der Elektrode in freier Luft erreichen zu können, dass an der Sonde S_1 keine Erhöhung eintritt; doch ist dies nicht gelungen.

Ich habe den Versuch in etwas veränderter Form wiederholt. Ich habe an der gereinigten Platinelektrode den Anodenfall in Luft zu 35 Volt gemessen. Es wurde nun die Elektrode, die in einem Schliff sass, herausgenommen und mit einer Lösung von Platinchlorid bestrichen. Nachdem sie 48 Stunden sorgfältig getrocknet war, wurde sie wieder in das mit Luft gefüllte Rohr eingesetzt, und nun für denselben Druck wie vorher der Anodenfall wieder gemessen. Die Werte, die sich nun ergaben, stimmen vollständig mit den in Chlor gefundenen überein:

Der Anodenfall betrug bei

$i \times 10^{-3}$ amp.	Volt
0,004	140
0,284	100
1,131	55

Messungen des Anodenfalles in Chlor an Magnetitelektroden.

Um die ausgesprochene Vermutung, dass der hohe Anodenfall, den andere Beobachter gefunden haben, und

den auch ich bei Anwendung schwacher Stromstärken beobachtet hatte, durch die Bildung einer Oberflächenschicht verursacht ist, zu beweisen, habe ich versucht, Elektroden zu benutzen, die nicht oder erfahrungsgemäss nur sehr schwer, resp. wenig von Chlor angegriffen werden. Das einzige derartige Material dürfte nach Untersuchungen von Fredenhagen Magnetit[1]) sein.

Die zu den folgenden Versuchen benutzte Entladungsröhre enthielt als Anode und Kathode Magnetitstäbe von 12 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser. Die Zuleitung geschah durch eingeschmolzene Platindrähte. Der Anode gegenüber in einer Entfernung von 2,5 und 10 mm befand sich je eine Platinsonde. Es fiel ausserordentlich schwer, die Magnetitelektroden gasfrei zu machen. Nachdem mit der Gaede-Pumpe unter ständigem Hindurchschicken starker Induktor-Entladungen das Rohr soweit evakuiert war, dass keine Entladungen mehr hindurchgingen, liess ich dasselbe über Nacht stehen. Am folgenden Morgen beobachtete ich geschichtete Entladung, also eine so starke Druckzunahme, dass ich zunächst an eine Undichtigkeit der Apparatur dachte. Es wurden sämtliche Schmelzstellen nachgesehen, aber sie waren alle dicht. Es wurde dann das Auspumpen unter ständigem Hindurchschicken von Induktorentladungen fortgesetzt, und erst, nachdem die Elektroden vier Wochen lang auf diese Art behandelt waren, waren sie soweit, dass sie kein Gas mehr abgaben, sodass auch nach dem Stehen über Nacht keine Entladung mehr durch die Röhre hindurchging. Jetzt wurde sie in der früher beschriebenen Weise mit Chlor gefüllt.

Der an diesen Elektroden gemessene Anodenfall war nicht grösser als der in anderen

[1]) Herrn Prof. Askenasy in Karlsruhe sowie der chem. Fabrik Elektron in Griesheim, durch deren Freundlichkeit ich in den Besitz des Materials gekommen bin, möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Gasen beobachtete; er war innerhalb der von mir beobachteten Grenzen von 0,03 bis 0,9 Milliamp. unabhängig von der Stromstärke und nahm mit wachsendem Druck langsam zu.

Die beobachteten Werte sind in folgender Tabelle und Kurve zusammengestellt:

p.	V_A
0,03	25
0,56	33
1,58	36
2,41	41
4,35	46
10,65	51

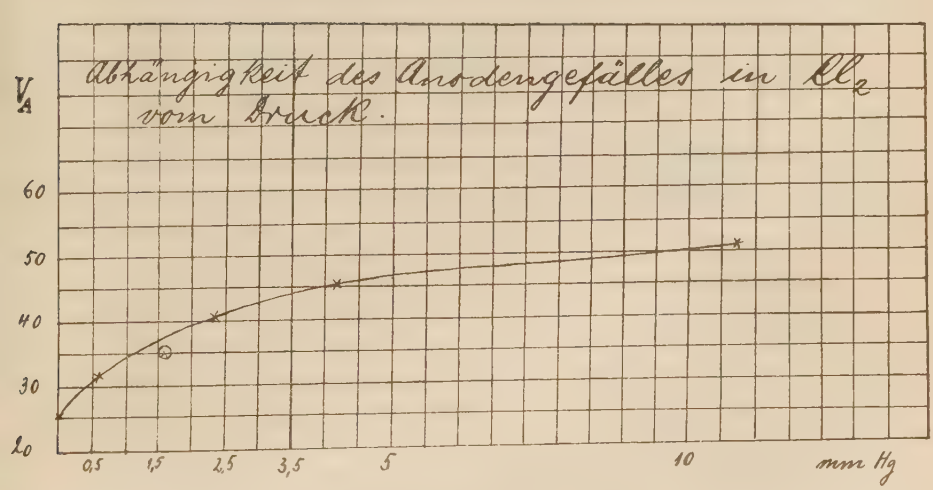

Fig. 9.

Nachdem die Röhre mehrere Wochen unbenutzt gelassen war, hatte sich auch an diesen Elektroden eine Oberflächenschicht gebildet; der Anodenfall betrug bei dem Druck 2,41 mm und der Stromstärke 0,007 Milliamp. 300 Volt. Doch sank er bei der Stromstärke 0,348 Milliamp. auf den früheren Wert 41 Volt und erwies sich jetzt wieder unabhängig von der Stromstärke.

Nach einigen Wochen wurde dieser Versuch wiederholt, wobei sich dieselbe Erscheinung zeigte.

Messungen des Anodenfalles in Chlor an Hg.-Elektroden.

Der Einfluss einer Oberflächenschicht lässt sich leicht noch durch folgenden Versuch zeigen.

Fig. 10.

Zwei Entladungsröhren (Fig. 10 und Fig. 11) stehen durch ein kurzes weites Glasrohr mit einander in Verbindung, sodass in beiden stets derselbe Druck und dasselbe Gasgemisch vorhanden war. Die Entladungsröhre (Fig. 10) enthält in ihrem unteren Teil Quecksilber, welches als Anode diente. 2 und 2,5 mm von der Oberfläche entfernt befand sich je eine Platinsonde. In der mit ihr verbundenen Röhre (Fig. 11) diente als Kathode und Anode der durch Heben der Gefässe A_1 und A_2 bei

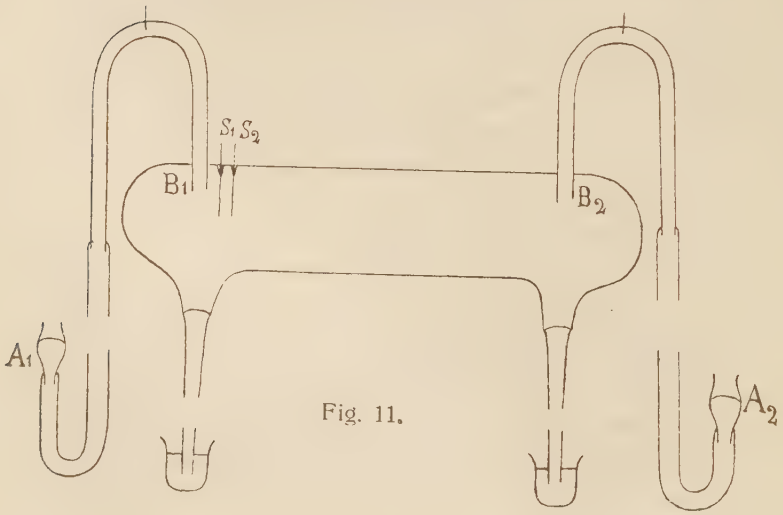

Fig. 11.

B_1 resp. B_2 ausfliessende Quecksilberstrahl, der stets eine reine Oberfläche hatte. 2 und 2,5 mm von der Anode entfernt befand sich wieder je eine Platinsonde. Beide Röhren waren 5 cm weit; der Abstand der beiden Elektroden betrug in beiden 20 cm. Es wurde nun zunächst der Anodenfall in Luft gemessen; er betrug an der ruhenden sowohl als auch an der fliessenden Quecksilberelektrode 30 Volt. Sodann wurde, nachdem die Röhre vollständig evakuiert und das Quecksilber luftfrei gemacht war, in der früher beschriebenen Weise Chlor eingefüllt. Wurden nun wieder die Anodenfälle gemessen, so ergab sich für den Druck 6,25 mm an der fliessenden Elektrode stets der Wert 29 Volt. An der ruhenden Elektrode, auf der sich eine dicke Schicht Quecksilberchlorid gebildet hatte, wurden Werte bis zu 105 Volt beobachtet. Ein genaues Messen war hierbei nicht möglich, da die Fäden des Wulf'schen Elektrometers, wohl infolge des steten Zerreissens und Neubildens der Quecksilberchloridschicht, stark hin und her schwankten, sodass die Versilberung der Fäden ruiniert wurde.

Durch diese Versuche ist also die Annahme, dass der unter Umständen bei Platinelektroden auftretende hohe Anodenfall eine Folge der durch das Chlor bewirkten Veränderung der Elektrodenoberfläche ist, in vollem Umfange bestätigt worden.

Messungen des Anodenfalls in Chlor an Aluminiumelektroden.

Hr. Reichenheim hatte bei seinen Versuchen Al.-Elektroden benutzt und hierbei besonders hohe Werte für den Anodenfall erhalten. Es erschien deshalb nicht überflüssig, mit der benutzten Versuchsanordnung auch Al.-Elektroden zu untersuchen.

Die Entladungsröhre (Fig. 12) enthielt als Kathode einen Al.-Draht; als Anode diente, wie bei Hrn. Reichen-

heim eine Al.-Scheibe von 1 cm Durchmesser, der gegenüber in einer Entfernung von 2 mm sich die Platinsonde befand. Nachdem die Röhre in der oben beschriebenen Weise evakuiert, die Elektroden luftfrei gemacht und Chlor eingefüllt war, wurde sofort bei B flüssige Luft angesetzt, und als die Temperatur sich konstant eingestellt hatte — nach etwa drei Stunden — der Anodenfall gemessen. Es ergaben sich folgende Werte für $p = 2{,}94$ mm.

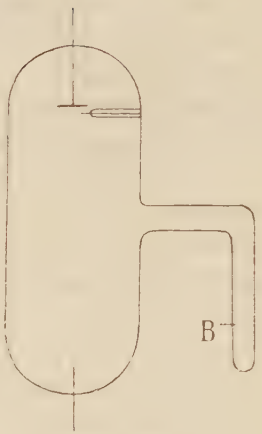

Fig. 12.

$i \times 10^{-3}$ amp.	V_A
0,019	118
0,043	86
0,319	84
0,632	61
0,766	52

nach 16 Stunden für denselben Druck:

0,018	131
0,038	111
0,302	99
0,586	71
0,667	64
0,725	57
0,870	51

nach weiteren 5 Stunden für denselben Druck:

0,018	133
0,026	123
0,303	100
0,673	73
0,748	62

Nachdem die flüssige Luft 15 Stunden entfernt war, hatte sich auf den Elektroden deutlich sichtbar eine Schicht Al.-Chlorid gebildet. Nachdem die flüssige Luft dann wieder angesetzt war, ergab sich für denselben Druck wie oben:

0,004	408
0,046	450 bis 440
0,638	425
0,731	350 bis 320
1,299	200 bis 190
0,012	330 bis 470
1,092	290 bis 230

Nachdem etwa eine Stunde lang kräftige Entladungen mit einem Induktorium durch die Röhre geschickt waren, wurde sie wieder mit Gleichstrom betrieben: der dabei gemessene Anodenfall betrug bei der Stromstärke 1,092 Milliamp. 106 Volt. Vom Aufhören der Induktorenladung bis zur Vornahme der Messung waren etwa fünf Minuten vergangen.

Reichenheim hat beobachtet, dass der Anodenfall mit zunehmender Elektrodenoberfläche abnimmt. Da bei den Versuchen mit Magnetitelektroden wesentlich grössere Oberflächen benutzt wurden als bei allen anderen Versuchen, so war noch zu untersuchen, ob die an Magnetit erhaltenen niedrigen Werte für den Anodenfall nicht der grossen Oberfläche zuzuschreiben sind. Ich habe deshalb noch den Anodenfall an Aluminiumelektroden gemessen, welche von derselben Grösse wie die Magnetitelektroden waren. Die gemessenen Werte unterscheiden sich nicht von denjenigen, welche ich an der Aluminiumscheibe von einem Centimeter Durchmesser beobachtet habe. Die Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

$p = 2{,}94$ mm.

Gleich nach der Füllung mit Chlor	$i \times 10^{-3}$ amp.	V_A
	0,008	320 sank bis 40
	0,021	35

0,041	35
0,058	30
0,101	30

Es ist bemerkenswert, dass schon die schwache Stromstärke von 0,008 Milliamp. genügte, um die Schicht, die erst im Entstehen begriffen war, wieder zu entfernen.

Nachdem die flüssige Luft 20 Stunden entfernt war, und sich auf den Elektroden ein deutlich sichtbarer Ueberzug von Aluminiumchlorid gebildet hatte, wurde die flüssige Luft wieder angesetzt und der Anodenfall für denselben Druck wie oben wieder bestimmt. Es ergab sich für:

$i \times 10^{-3}$ amp.	V_A
0,006	450
0,019	420
0,041	400
0,058	250—100
0,545	100
1,143	90

An Aluminiumelektroden, die von Chlor ziemlich stark angegriffen werden, zeigt sich somit besonders deutlich der Einfluss der mit der Zeit fortschreitenden Bildung einer Chloridschicht an der Elektrode: durch Zerstäuben kann dieselbe wieder teilweise entfernt werden, wodurch auch stets sofort ein starkes Sinken des Anodenfalles hervorgerufen wird.

Der Kathodenfall in Chlor an Pt.-Elektroden.

Der normale Kathodenfall in Chlor an Platin wurde von Bode zu 327, von Matthies zu 295 Volt bestimmt. Beide Verfasser haben gefunden, dass der Kathodenfall wie in anderen Gasen, so auch in Chlor nahezu unabhängig ist von Druck und Stromstärke. Die Abweichungen, welche die zu verschiedenen Zeiten und bei verschiedener

Füllung beobachteten Werte von einander zeigen, und die bei Matthies sowohl wie bei Bode bis zu 20 Volt betragen, sind nach Ansicht der Verfasser wohl auf den verschiedenen Grad der Reinheit des verwendeten Gases zurückzuführen. Besonders die Anwesenheit von Feuchtigkeit bewirkt, wie Bode beobachtet hat, dass das Chlor die Platinelektroden erheblich angreift und den Kathodenfall manchmal bis 400 Volt erhöht; durch Zerstäuben gelang es ihm, ihn wieder bis auf 335 Volt herabzusetzen.

Ich habe bei meinen Versuchen für den Kathodenfall Werte zwischen 270 und 285 Volt erhalten, von Druck und Stromstärke war derselbe nahezu unabhängig.

Die für verschiedene Drucke und Stromstärken beobachteten Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

$i \times 10^{-3}$ amp.	V_K
$p = 2{,}17$ mm.	
0,003	270
0,056	272
0,102	272
$p = 3{,}95$ mm.	
0,006	279
0,061	278
$p = 0{,}90$ mm.	
0,004	282
0,053	285
0,104	283

Ich habe dabei unter Kathodenfall, wie Warburg[1]) ihn definierte, den Potentialabfall zwischen der Kathode und einem Punkt der äusseren sichtbaren Grenze des negativen Glimmlichtes verstanden. Neuerdings hat Rottgart[2]) nachgewiesen, dass diese Definition wegen des nicht zu vernachlässigenden Potentialabfalles im negativen

[1]) Warburg, Ann. d. Phys., 31, 543, 1887.

[2]) Rottgart, Inaug.-Diss., Berlin 1910.

Glimmlicht unzulänglich ist. Es ist möglich, dass die Differenzen, welche zwischen den von Bode, Matthies und mir beobachteten Werten bestehen, dadurch hervorgerufen worden sind, dass die Sonde nicht genau an der Grenze des Glimmlichtes stand, da bei allen Untersuchungen feststehende Sonden verwendet wurden; möglicherweise ist der von Matthies und Bode beobachtete höhere Wert auch dadurch hervorgerufen worden, dass das Gas durch Hahnfett verunreinigt war. Dass der Kathodenfall nicht ebenso wie der Anodenfall durch Bildung einer Chloridschicht abnorm hohe Werte zeigt, erklärt sich wohl daraus, dass die Kathode schon durch geringe Stromstärken, entsprechend der im Vergleich zu der an der Anode bedeutend stärkeren Zerstäubung von dem sich bildenden Platinchlorid gereinigt wird.

Der Kathodenfall in Chlor an Magnetitelektroden.

An Magnetit wurde der Kathodenfall zu 310 Volt bestimmt. Dabei wurden nur die Werte berücksichtigt, die gemessen wurden, während die Sonde genau an der Grenze des negativen Glimmlichtes stand. Folgende Tabelle enthält die beobachteten Werte:

p mm	$i \times 10^{-3}$ amp.	K_K
2,19	0,022	310
10,40	0,075	308
17,31	0,073	311
17,31	0,429	313

Die Entladung hatte das in Fig. 13 abgebildete Aussehen. Da das negative Glimmlicht eine sehr scharfe Grenze hatte, konnte für jeden Druck die Stromstärke zur Messung des Kathodenfalles benutzt werden, bei welcher die Grenze genau mit der Sonde

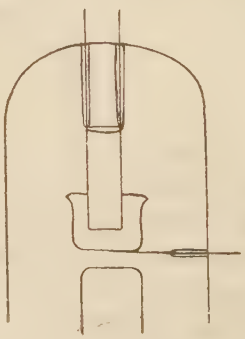

Fig. 13

zusammenfiel. Die positive Lichtsäule erstreckte sich bis nahe an das negative Glimmlicht, sodass der Faraday'sche dunkle Raum sehr klein war.

Der Kathodenfall in Chlor an Al.-Elektroden.

Die zur Messung benutzte Entladungsröhre (Fig. 14) hatte eine bewegliche Kathode.

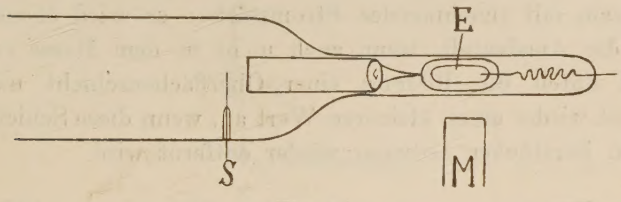

Fig. 14.

Durch den Magneten M konnte das eingeschmolzene Eisenstück E hin und her bewegt und damit die Kathode der Pt.-Sonde S genähert und entfernt werden. Die gemessenen Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Nachdem sich die Elektrode mit einer Schicht Al.-Chlorid überzogen hatte:

$p = 3{,}95$ mm

$i \times 10^{-3}$ amp.	V_K
0,551	380
1,363	390
1,912	420

Nachdem mit dem Induktorium 10 Minuten lang Entladungen durch die Röhre geschickt waren:

$i \times 10^{-3}$ amp.	V_K
0,010	280
0,418	295
0,551	300
1,184	310

Nachdem mit dem Induktorium weitere 10 Minuten Entladungen durch die Röhre geschickt waren:

$i \times 10^{-3}$ amp.	V_K
0,013	280
0,506	290
0,551	300
1,811	300

Der Kathodenfall an Al.-Elektroden wächst also langsam mit zunehmender Stromstärke; er wird ebenso wie der Anodenfall, wenn auch nicht in dem Masse erhöht durch die Bildung einer Oberflächenschicht und nimmt wieder einen kleineren Wert an, wenn diese Schicht durch Zerstäuben teilweise wieder entfernt wird.

Das Minimumpotential in Chlor an Aluminium.

Das Minimumpotential, d. h. das Potential, bei welchem die Entladung einsetzt, ist, worauf J. J. Thomson [1]) hingewiesen hat, für Luft von derselben Grösse wie der Kathodenfall. Es hat ferner Strutt [2]) gezeigt, dass es ebenso wie dieser von der Reinheit des Gases abhängt. Es erschien mir interessant, noch den Einfluss einer Oberflächenschicht, der, wie oben gezeigt, auf das Kathoden- und Anodengefälle sehr gross ist, auf das Minimumpotential zu untersuchen. Die benutzte Versuchsanordnung war folgende:

Eine Anzahl Akkumulatorenzellen war durch einen Stöpsel-Rheostaten W kurz geschlossen. Von dem Rheostaten führte eine passend abgezweigte Leitung über das Braun'sche Elektrometer, eine Leydener Flasche und den Amylalkoholwiderstand W_1 zu einem Pol der Röhre R. Der andere lag an der Erde; in die Erdleituug war ein

[1]) J. J. Thomson, „Recent Researches in Electricity and Magnetism", p. 158.

[2]) R. J. Strutt, Philosof Transact. A. 193, p. 377, 1900.

Telefon eingeschaltet. Die Abzweigung wurde so gewählt, dass zwischen den Elektroden gerade die Funken-

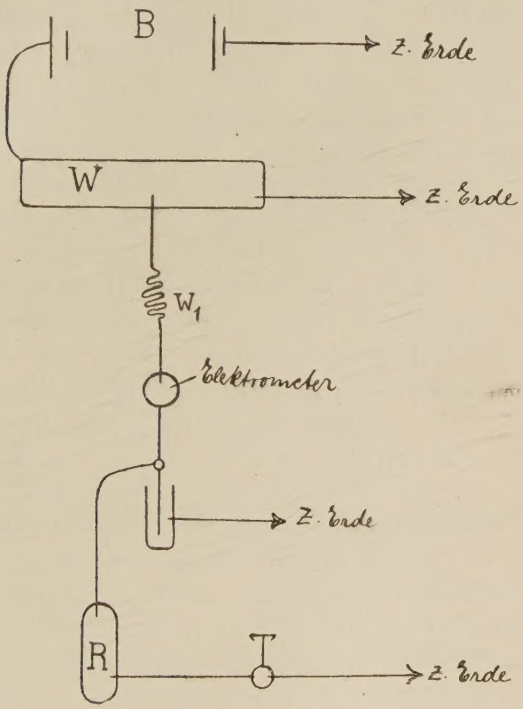

Fig. 15

entladung einsetzte, was an dem Knattern des Telefons leicht erkannt werden konnte; die hierzu nötige Spannung wurde dann am Elektrometer abgelesen.

Die Entladungsröhre (Fig. 16), 5 cm weit und 20 cm lang, hatte als Elektroden zwei sich kreuzende

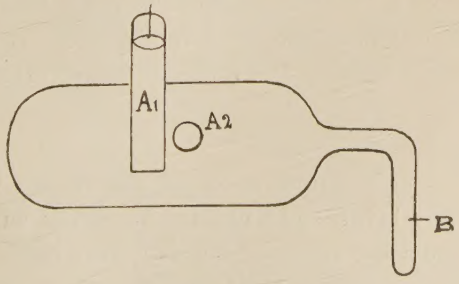

Fig. 16

Aluminiumröhren A_1 und A_2, deren Entfernung von einander 0,7 mm betrug. Die Röhre wurde in der gewohnten Weise mit Chlor gefüllt und der gewünschte Druck durch Kühlen des Ansatzrohres B hergestellt.

Nachdem die Röhre einige Zeit mit Chlor gefüllt war, wurde das Minimumpotential zu 350 Volt bestimmt. Wurde nun die flüssige Luft 15 Stunden entfernt und dann wieder angesetzt, so war dasselbe auf 370 Volt gestiegen. Nachdem 15 Minuten Entladungen mit einem Induktorium durch die Röhre geschickt waren, betrug unmittelbar hinterher der Wert für das Minimumpotential nur noch 310 Volt. Diese Werte stimmen mit den für den Kathodenfall beobachteten gut überein.

Auch das Minimumpotential wird in derselben Weise wie der Kathodenfall durch Bildung einer Oberflächenschicht auf den Elektroden erhöht.

Zusammenfassung der Resultate.

Es ist gezeigt worden, dass an reinen Elektroden aus Aluminium, Platin und Magnetit der Kathoden- wie der Anodenfall in Chlor sich nicht wesentlich von dem in anderen Gasen beobachteten unterscheidet.

An einer durch Berührung mit Chlor veränderten Metalloberfläche zeigt sich eine Erhöhung des Kathodenfalles und des Minimumpotentials und in besonderem Masse eine solche des Anodenfalles.

Eine so veränderte Elektrode kann durch energisches Zerstäuben wieder gereinigt werden, womit dann stets ein Sinken des Potentialabfalles verbunden ist.

Ich erfülle noch die angenehme Pflicht, Herrn Geh. Rat Himstedt für die Anregung zu dieser Arbeit und die Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.